

熱伝導特性向上を目的としたセラミックスフィラー粒子の構造改良に関する研究

放熱シートにおける窒化アルミニウムフィラーの充填に関する研究

志波 雄三、川原 昭彦
佐賀県窯業技術センター

本研究では放熱シートの作製における基礎的データの収集を目的として、フィラーの混合条件がシート作製や熱伝導特性に及ぼす影響を検討した。粒子径が異なる3種類(1.5 μ m、10 μ m、15 μ m)の窒化アルミニウムフィラーをシリコン樹脂に混合(50-70mass%)する場合、シート化するためのペーストの最適粘度は約80Pa \cdot s以下であった。フィラー混合を80mass%とし、2種配合(1.5 μ m : 10 μ m = 10:90)の条件で作成したシートは放熱シートとして柔軟性を有し、熱伝導率は1.90 W/m \cdot Kであった。

Study of structural improvement of ceramics filler particles to improve high thermal conductivity

Study of filling of aluminum nitride filler in thermal dissipation sheets

SHIWA Yuzo, KAWAHARA Akihiko
Saga Ceramics Research Laboratory

The purpose of this study was to collect basic data for the fabrication of thermal dissipation sheets. We investigated the influence of filler mixing conditions on sheet fabrication and thermal conductivity. The optimal viscosity of the paste for forming sheets was below 80Pa \cdot s, when three types of AlN fillers with different particle sizes (1.5 μ m, 10 μ m, and 15 μ m) were mixed with silicone resin from 50mass% to 70mass%. Test sheets fabricated by mixing the fillers at 80 mass% and blending two kinds of fillers (1.5 μ m : 10 μ m = 10 : 90) showed flexibility and the thermal conductivity was 1.90 W/m \cdot K.

1. はじめに

近年、スマートフォンやパソコンなどの小型薄型化・高集積化により電子デバイスの発熱量が高まり、この影響による機能低下や製品寿命の短命化などが問題となっている。こうした中で、発生熱に対する対策として発生源に密着させて利用する樹脂性の放熱シートが数多く実用化されているが、近年では更なる放熱効果向上のために樹脂に高熱伝導セラミックスフィラーを混合した有機無機複合の材料開発が盛んに行われている¹⁻⁵⁾。また、放熱シートに関する世界市場規模は2021年度にはおよそ700億円にも上ると試算されており⁶⁾、佐賀県内企業においてもこのような放熱材料に対する関心が非常に高まっている。高熱伝導セラミックスフィラーには材料として、アルミナ(Al₂O₃)、窒化ケイ素(Si₃N₄)、窒化ホウ素(BN)、窒化アルミニウム(AlN)などが注目されているが、中でも窒化アルミニウムは非常に高い熱伝導率(100 ~ 200 W/m \cdot K以上)を有しており、これまでに基板としての研究など、高熱伝

導特性を論じた報告⁷⁻¹²⁾が数多くされている。本研究では市販の窒化アルミニウムをフィラーとして用い放熱シートを作製する中で、粒径が異なるフィラーの配合割合による成形シートの性状や熱伝導率を評価し、セラミックスフィラーの混合に関する基礎的データを収集した。

2. 実験方法

2.1 放熱シート材料

放熱シートの母材となる樹脂は2液混合の加熱硬化性シリコンゴムKE1283 A及びB(信越化学工業製)を用いた。フィラーに用いる窒化アルミニウムは高い熱伝導率を有するが比較的容易に加水分解し、熱伝導率が低下するという問題がある。そこで本研究では耐水処理化された高純度窒化アルミニウム粉末トールナイト(東洋アルミニウム製)TFZ-A02P、TFZ-A10P、TFZ-A15P(以後順にA02P、A10P、A15Pと表記)の3種をフィラーとして用いた。それぞれ中心粒径(メジアン径)は1.5 μ m、10 μ m、

15 μm であった。

2.2 試料ペーストの調製およびシートの作製方法

材料となる樹脂とセラミックスフィラーを自公転ミキサー(M-50 型、キーエンス製)で均一混合及び脱泡を行い、ペーストを調製した。その際、混合物をシート化するための流動性が十分に得られない場合は、希釈材としてトルエンを適量添加することでその粘性を調整した。ペーストの粘度は R 型粘度計(RE-85R 型、東機産業製)で測定した。得られたペーストは、フィルムアプリケーター(1806/50、BEVS 社製)で厚みを 1.5~2.5mm に調整しながら基材(PP 製シート)上にスライドさせてシート状に成形した。シート作製の様子を図 1 に示す。このシートを定温恒温器(DKN402、ヤマト科学製)で加熱(80℃×8 時間)し、硬化させたものを本研究での放熱シートとした。

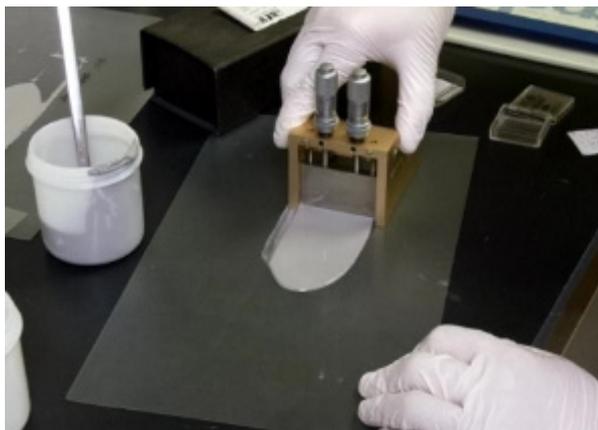


図1 フィルムアプリケーターによるシート作製の様子。

2.3 シートの評価

放熱シートの硬化後の状態は表面の気泡や割れの具合を目視により確認し、微構造組織は走査型電子顕微鏡(JSM-7900F、日本電子製)により観察した。また熱伝導率はレーザーフラッシュ法熱伝導率測定装置(LFA457 型、NETZSCH 製)で測定した。

3. 結果と考察

3.1 フィラー単独混合によるシート作製と熱伝導特性

まず 3 種類のフィラーを単独で樹脂と混合し、ペースト状態を観察した。表 1 に全量に対するフィラー混合割合とペースト調製時の流動性を示す。フィラー混合割合が 60mass% までは全てのフィラーでシート化可能なペース

トが得られたが、A02P では 70mass% 以上、また A10P、A15P では 80mass% 以上では良好なペーストは得られずシート化は困難であった。図 2 にフィラー単独混合時の各ペーストの粘度を示す。A15P においてフィラー混合割合が 50mass%、60mass% ではそれぞれ 3.5 Pa・s、6.0 Pa・s であり、70mass% では 18.1 Pa・s であったがそれ以上ではペーストに流動性が全くなく測定することができなかった。A10P においても 70mass% 混合までは測定可能(72.3Pa・s)であったが、それ以上は測定不可であった。またペーストの粘性をフィラー粒径の違いという点から比較するとフィラーの粒径が小さくなるほど粘性が高くなることが分かった。この理由は粒径が小さくなることで、ペースト内における粒子(フィラー)同士の接触点が多くなり、ペーストの流動性を抑制したためではないかと考えられる。このように調製するペーストの粘度はシート作製の一つの指標となるが、今回の研究ではペースト状の粘度が 80 Pa・s 程度以下であればシート化は可能であることが分かった。

なお、A15P において 80mass% および 90mass% 混合ペーストは流動性がほとんどない状態であったが、熱伝導率測定用のシートを得るために、希釈材(トルエン)を添加して強制的にシート化を試みた。しかしながら、加熱硬化後のシート表面にヒビ割れ等が生じ、最終的に良好なシートを得ることはできなかった。

表 1 シート全量に対するフィラー混合割合とペーストの流動性

フィラー	フィラー混合割合 (mass%)	50	60	70	80	90
A02P(1.5μm)		○	○	×	×	×
A10P(10μm)		○	○	△	×	×
A15P(15μm)		○	○	△	×	×

○・・・流動性あり、△・・・流動性ややあり、×・・・流動性なし

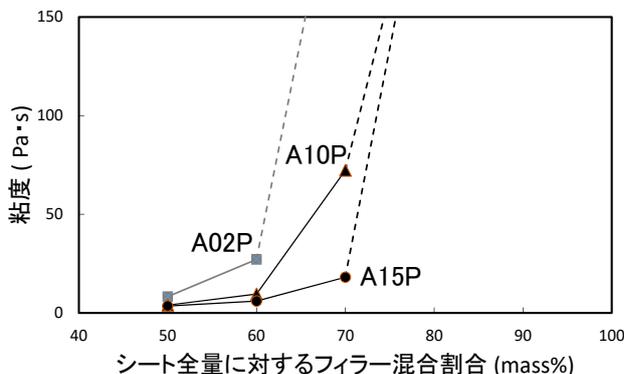


図2 フィラー単独混合時のペースト粘度。

ファイラー単独混合シートにおいて熱伝導率の測定が可能であったシートの熱伝導率を表2に示す。ファイラー70mass%混合ではいずれの試験体シートも熱伝導率は1.00 W/m・K以下であった。A15Pのファイラー90mass%混合のシートはヒビ割れが生じていたものの熱伝導率は2.00 W/m・Kであり以後の試験における特性目標とした。

表2 ファイラー単独混合時シートの熱伝導率

ファイラー混合割合 (mass%)	70	80	90
ファイラー			
A02P(1.5μm)	0.83	-	-
A10P(10μm)	0.83	-	-
A15P(15μm)	0.75	1.34	2.00

(単位: W/m・K)

3.2 ファイラー2種配合によるシート作製と熱伝導特性

さらなる熱伝導率向上にはファイラーの充填率を高くし熱伝導パスを増やす必要がある。そこで粗粒ファイラーの隙間を微粒のファイラーで充填することを目的としてファイラー2種による配合試験を行いシート状態の確認および熱伝導率の測定を行った。

3種のファイラーの中心粒径はA02Pに対してA10PとA15Pはそれぞれ7倍、10倍程度と大きいことから、2種配合試験はA02PとA10P及びA02PとA15Pの組み合わせで行った。またシート全量に対するファイラーの混合割合は70、75、80mass%とした。ファイラー2種を使用した時の各配合割合とシート成形後の状態を表3に示す。

ファイラー70mass%混合において気泡や割れのない良好な状態のシートはNo.3、4、6、7、8であり、ファイラー75mass%混合ではNo.12、15、16であった。ファイラー80mass%混合ではそのほとんどに気泡や割れが見られたが、No.20及びNo.24はシートとしての形を得ることができた。結果としてシート化できた試料はA02PとA10Pの組み合わせでは4種であったのに対し、A02PとA15Pの組み合わせでは6種作成できたことから、ファイラー2種配合においてはA02PとA15Pの組み合わせの方が良好であることが分かった。

表3 ファイラー2種使用時の各配合割合とシート成形後の状態

No.	ファイラー混合割合 (mass%)	ファイラー2種配合割合 (mass%)			シート成形後の状態		
		A02P (1.5μm)	A10P (10μm)	A15P (15μm)	表面観察		シート化可否
					気泡	割れ	
1	70	70	30	-	有	有	×
2		50	50	-	有少	—	×
3		30	70	-	—	—	○
4		10	90	-	—	—	○
5		70	-	30	有	有	×
6		50	-	50	—	—	○
7		30	-	70	—	—	○
8		10	-	90	—	—	○
9	75	70	30	-	有	有	×
10		50	50	-	有少	—	×
11		30	70	-	有少	—	×
12		10	90	-	—	—	○
13		70	-	30	有	有	×
14		50	-	50	有少	—	×
15		30	-	70	—	—	○
16		10	-	90	—	—	○
17	80	60	40	-	有	有	×
18		50	50	-	有	有	×
19		30	70	-	有	有	×
20		10	90	-	有少	—	○
21		60	-	40	有	有	×
22		50	-	50	有	有	×
23		30	-	70	有	有	×
24		10	-	90	有少	—	○

図3にファイラー2種配合時の熱伝導率変化を示す。シート全量に対するファイラー混合割合が増加するにしたがって熱伝導率が向上したのは単独混合時と同様であるが、ファイラー単独混合と比較すると70mass%、80mass%ともに2種配合の方が高かった。これは単独配合より2種配合の方が充填率が向上し熱伝導パスが増えたためと考えられる。特にA02Pとの組み合わせではA10Pの方がA15Pより熱伝導率が高くなる傾向が見られ、ファイラー割合が高くなるにしたがいA10PとA15Pの差は広がっていた。このことからA02Pと組み合わせではA10Pの方がA15Pより

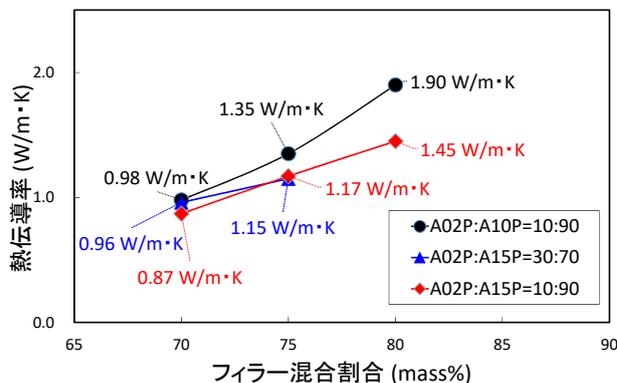


図3 ファイラー2種配合時のシートの熱伝導率

充填率を向上させたと推察される。なお、フィラー2種配合時の熱伝導率の最大値はNo.20 (A02P:A10P=10:90、フィラー80mass%混合) の1.90 W/m・Kであった。

3.3 フィラー3種配合によるシート作製と熱伝導特性

微粒のA02Pと他2種のフィラーの組み合わせではペースト性状はA15Pの方が良好で、シートの熱伝導率はA10Pのほうが高かった。そこでペーストの取り扱い易さとシートの熱伝導率が両立する条件を見出すため3種のフィラーを組み合わせた配合試験を行った。

またフィラー2種の配合試験においてA02Pフィラー割合が10mass%において、いずれの条件でも良好なシートを成形することが出来たことから3種配合時のA02Pの配合割合は10mass%に固定した。なお、フィラー混合割合は75、77.5、80mass%とした。フィラー3種を使用した時の各配合割合とシート成形後の状態を表4に、また図4にフィラー3種配合時の熱伝導率変化を示す。フィラー割合

表4 フィラー3種使用時の各配合割合とシート成形後の状態

No.	フィラー混合割合 (mass%)	フィラー3種配合割合 (mass%)			シート成形後の状態		
		A02P (1.5μm)	A10P (10μm)	A15P (15μm)	表面観察		シート化可否
					気泡	割れ	
25	75	10	27	63	有少	—	○
26		10	50	50	有少	—	○
27		10	63	27	有少	—	○
28	77.5	10	27	63	有少	—	○
29		10	50	50	有少	—	○
30		10	63	27	有少	—	○
31	80	10	27	63	有少	—	○
32		10	50	50	有少	—	○
33		10	63	27	有少	—	○

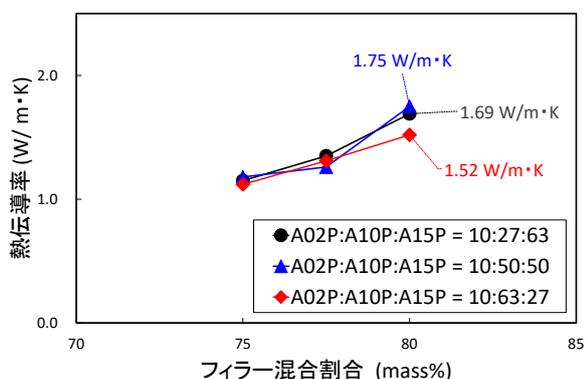


図4 フィラー3種配合時のシートの熱伝導率

が増加するにしたがって熱伝導率が向上したのは単独および2種配合時と同様であったが、フィラー2種配合を上回るには至らなかった。

3.4 シートの微構造組織

今回作製した試料の中で比較的熱伝導率の値が高かったシート(フィラー80mass%混合)No.20、24、31、33のSEM写真を図5及び6に示す。2種配合の図5においてNo.20と24の両試料とも樹脂マトリックス中の粗粒子の間にはA02Pと思われる微粒子が分散している様子が確認できる。しかしながら、No.20に比べNo.24では微粒子の分散が一部均一でない箇所があり、特に粗粒子の周辺部(図5No.24 中○印)に多く見られることが分かる。これはおそらく2種類のフィラー粒径の差が大き過ぎるために十分な混合ができなかったと考えられ、このことがNo.20とNo.24の熱伝導パスの相違となり、結果として熱伝導率の差が生じたと考えられる。

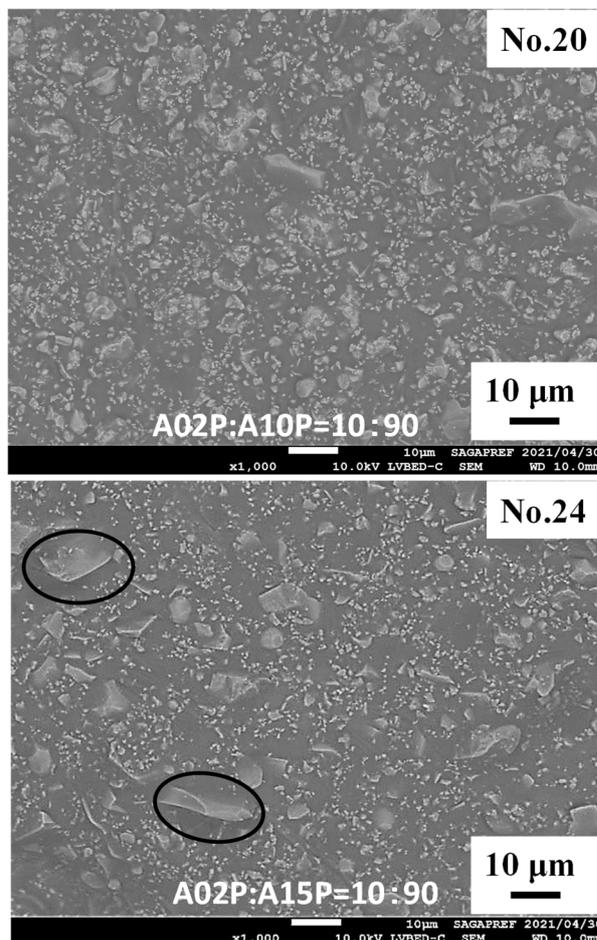


図5 フィラー2種配合シートのSEM写真(フィラー80mass%混合)

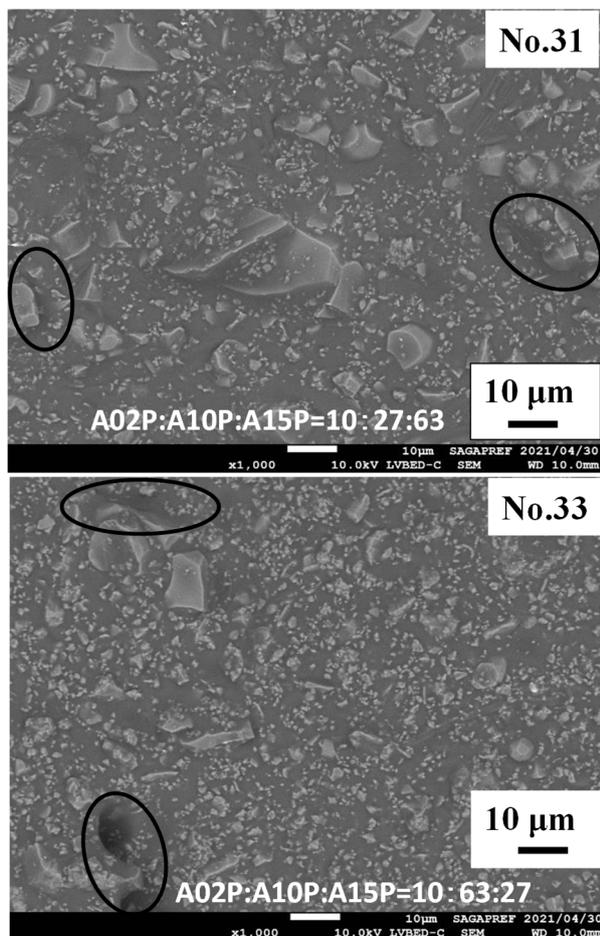


図6 フィラー3種配合シートのSEM写真(フィラー80mass%混合)。

また、3種配合の図6では2種配合と同様に粗粒子間に微粒子が分散されているが、不均一の箇所は増えており、さらに図6中○印箇所に見られるように、気泡や亀裂も確認された。3種配合を行っても熱伝導率の向上が得られなかったのは、樹脂中でのフィラーの充填が難しく、図6のような微構造であったことが理由と考えられる。

図7にNo.20試料シートの状態を示す。作製したシートは放熱シートに必要な特性である柔軟性を有しており、ゴムとしての弾力性も良好であった。



図7 No.20試験体シートの状態。

4. まとめ

本研究では、放熱シートの作製における基礎的データとして、フィラーの混合条件がシート作製や熱伝導特性に及ぼす影響を検討した。フィラーには粒子径が異なる3種類(A02P:1.5 μm、A10P:10 μm、A15P:15 μm)の窒化アルミニウムを用い、シリコン樹脂に混合した時のペーストの性状やシート成形時の状態観察及び熱伝導率を測定した。試作した放熱シートの中では、フィラー混合割合を80mass%とし、2種配合(A02P:A10P=10:90)の条件で作製したシート(No.20)が比較的良好であり、ゴムとしての柔軟性も十分であった。なお、熱伝導率は1.90 W/m・Kであった。今回、窒化アルミニウム本来の高熱伝導特性を十分引き出した結果には至らなかったが、放熱シートの特性向上を追求することにおいて異粒子径フィラーの組み合わせや配合比を検討することは非常に有意義であることが分かった。今後は、これらの知見を参考にしながら、放熱分野や関連技術の開発分野に役立てていく予定である。

参考文献

- 1) 川原昭彦, 佐賀県窯業技術センター平成27年度研究報告書・支援事業報告書, 12-18 (2016).
- 2) Sang-Kee LEE, et al., J. Inor. Mater. Jpn., 14, 429-436 (2007).
- 3) Y. NAGAI, J. Ceram. Soc. Jpn., 105, 197-200(1997).
- 4) 村野耕平, 長野県工技センター研報, No.15, M5-M9 (2020).
- 5) 大橋優喜, 頼高潮, セラミックス, 39, 629-695 (2020).
- 6) 株式会社富士経済プレスリリース, 第17066号 (2017).
- 7) R. Kobayashi, H. Okazaki, M. Sasaki, E. Fukushi, Netsu Sokutei, 46, 122-127 (2019).
- 8) 山本泰幸, 表面技術, Vol.62, 443-447 (2011).
- 9) H. Okazaki, R. Kobayashi, R. Hashimoto, E. Fukushi, J. Tatami, J. Ceram. Soc. Jpn., 126, 991-994 (2020).
- 10) 白井隆雄, 宮下公哉, セラミックス, 39, 684-687 (2004).
- 11) 平尾喜代司, セラミックス, 45, 444-447 (2010).
- 12) 渡利広司, 中野裕美, セラミックス, 39, 678-683 (2004).